

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151057

(P2002-151057A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 M 4/04
4/58
4/62
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/04
4/58
4/62
10/40

テ-マコ-ト⁸ (参考)
A 5 H 0 2 9
5 H 0 5 0
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L. (全6頁)

(21) 出願番号 特願2000-344777(P2000-344777)

(22) 出願日 平成12年11月13日 (2000.11.13)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡邊 耕三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 橋本 達也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

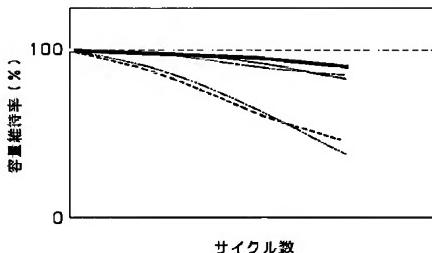
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極用ペーストの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の正極用ペーストの製造方法を改良することで、正極活性物質、導電剤、結着剤の分散性を向上させ、電池製造の際の容量バラツキや、繰り返しの充放電の使用において、充放電容量の劣化を極めて小さく抑える電池を提供するものである。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とした正極活性物質、導電剤、結着剤を溶媒中に混練分散することによって得られる電極用ペーストにおいて、結着剤を添加分散する前に、界面活性剤を溶媒中に添加分散することを特徴とするリチウム二次電池正極用ペーストの製造方法。

- 本実施の電池1
- 本実施の電池2
- 本実施の電池3
- - - - 比較の電池1
- - - - 比較の電池2



サイクル数

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とした正極活性物質、導電剤、結着剤、界面活性剤とからなる電極用ペーストを製造する方法であって、前記結着剤を添加分散する前のペースト製造工程で、あらかじめ界面活性剤を溶媒中に添加分散しておくことを特徴とするリチウム二次電池正極用ペーストの製造方法。

【請求項2】前記導電剤の比表面積をS(m²/g)、前記導電剤の添加量をM1(g)、前記溶媒に添加する前記界面活性剤の添加量をM2(g)とするとき、R=S×M1/M2としたとき、1.0 < R < 1.000の範囲で、前記溶媒に前記界面活性剤を添加分散することを特徴とする請求項1のリチウム二次電池正極用ペーストの製造方法。

【請求項3】請求項1または請求項2によって得られた正極用ペーストを用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池正極用ペーストの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、リチウム二次電池に使用する正極用ペーストの製造では、正極活性物質、導電剤、溶媒の混練分散物中に結着剤としてフッ素系樹脂のディスパージョンを添加、混練すると、フッ素系樹脂同士の纖維化凝集によるペーストの不均一化が生じ、極板に塗工すじやピンホールが発生する問題があった。また、このペーストを用いて電池を作製した際、集電体へのペースト塗布が不均一になり容量バラツキが生じた。また、凝集塊が合剂と集電体の密着性を弱くするため、合剂はがれにより作業効率を低下させたり、極板の集電性を悪化させるため充放電容量の低下を招いたりする問題があった。そこで、フッ素系樹脂の纖維化凝集を抑制し、正極ペーストの分散性を改善し、電池特性を改善するため、正極活性物質、導電剤、溶媒を混練分散した混練分散物と、結着剤を溶媒に混合分散させたディスパージョンをそれぞれ作製し、前者の正極活性物質、導電剤、溶媒を混練分散した混練分散物を、後者の結着剤のディスパージョン中に添加して正極用ペーストを製造する方法が採用されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この正極用ペースト製造方法により、ペースト中の結着剤が纖維化凝集する問題は改善されるが、導電剤の溶媒との親和性が小さいために、溶媒への導電剤の分散が難しく、導電剤の凝集塊が多く存在し易く、この結果、電極表面に該凝集塊に起因する塗工すじやピンホールが生じた。そのため、正極ペースト塗工乾燥後に、活性物質同士の結着性、および電極合剤と集電体との密着性が弱い

ため、繰り返し充放電使用中に、集電体からの電極合剤の剥離、脱落が生じ、放電容量の低下や負荷特性の悪化を招くといった問題もあった。

【0004】本発明は、以上の課題を解決するものであり、ペースト塗布の際の電極表面欠陥をなくし、結着剤の纖維化から生じるペーストの凝集化による電池特性低下を抑制することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記のような目的を達成するために、溶媒中に結着剤を添加分散するよりも前のペースト製造工程で、あらかじめ溶媒中に界面活性剤を添加分散しておき、リチウム含有遷移金属複合酸化物を主体とした正極活性物質、導電剤、結着剤を溶媒中に混練分散させるものである。

【0006】本発明を用いて、正極用ペーストを製造すれば、導電剤の溶媒への親和性の向上、溶媒中の導電剤の高分散化を促し、導電剤の凝集塊、およびこの凝集塊に起因する電極表面欠陥の発生を抑制することが可能となり、正極ペーストの均一塗布や電極合剤と集電体との密着性の強化を行なうことができる。この結果、正極板製造において合剤をはがれにくくし、製造工程での作業性の向上や、電池の容量バラツキの問題や電極サイクル劣化を抑制できる効果がある。

【0007】このとき使用される界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル系、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系等の非イオン系界面活性剤が挙げられ、結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)、フロロアコキシ樹脂(PFA)、フッ化エチレンプロピレン樹脂(FEP)等が挙げられ、溶媒には増粘剤としてカルボキシメチルセルロース等の水溶性高分子を溶解した水溶液が挙げられる。また、導電剤には、黒鉛系材料、導電性カーボンブラックなどが挙げられる。

【0008】なお、界面活性剤の溶媒中への添加、混練分散は、正極ペーストを作製する工程上、それが結着剤を添加、混練分散する前であれば、どのような順序においても、本発明と同等の正極用ペーストを得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例を説明する。溶媒として水、導電剤としてアセチレンブラック(AB)、界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを用いたが、溶媒と導電剤の組み合わせに対して適切な界面活性剤を適用すれば同様の効果を得ることができる。

【0010】

【実施例】(実施例1)先ず、正極板の製造法を説明する。はじめに、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを用い、増粘剤1質量部を水99質量部に溶解した水溶液を作製し、この水溶液を溶媒とした。このように

して作製した溶媒30質量部に、正極活物質としてLiCoO₂粉末を50質量部、導電剤を1.5質量部添加し、混練分散して得られた水性ペースト1を作製した。導電剤としては、導電性カーボンブラックの一つであるアセチレンブラック（AB）を用いた。次に、導電剤の比表面積をS（m²/g）、導電剤の添加量をM1（g）、溶媒に添加する界面活性剤の添加量をM2（g）とするとき、単位界面活性剤量に対する導電剤の表面積の割合RをR=S×M1/M2と定義したとき、R=1000となるように、界面活性剤としてのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルO.37質量部を水性ペースト1に添加、混練分散した。その後、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）50質量部水溶液を3質量部添加、混練分散して正極ペーストを得た。

【0011】次に、この本発明の正極用ペーストを、集電体として用いる厚み20μmのアルミニウム箔に、ダイコーターを用いて片側の厚さを180μmとし、両面塗布して乾燥し、PTFEの溶融温度である200から300°Cで正極板を加熱した。その後、厚み0.18mmに圧延し、切断して正極板を作製した。このとき得られた正極板の表面状態を確認した。上記の正極板を本実施例の極板1とした。

【0012】負極板6の製造方法を説明する。先ず、鱗片状黒鉛粉末50質量部、結着剤としてスチレンゴム5質量部、そして増粘剤としてカルボキシメチルセルロース1質量部に対して水99質量部に溶解した水溶液23質量部とを混合分散して負極用ペーストを得た。得られた負極用ペーストをダイコーターを用いて厚さ40μmの銅箔からなる負極集電体の両面に塗布乾燥し、厚み0.2mmに圧延し、切断してシート状の負極板6を作製した。電解液は、25°Cにおいて炭酸エチレン30v/o%、炭酸ジエチル50v/o%、プロピオン酸メチル20v/o%となる混合液に、LiPF6を1mol/literの濃度に溶解したものを用いた。この電解液は、電池ケース内に吸収され、正極活物質層および負極活物質層内に含浸されて、電池反応において、多孔質なセパレーターの微少孔を通して正極板5と負極板6間のLi⁺イオンの移動を担う。

【0013】電池ケースは、耐有機電解液性のステンレス鋼板を深絞り成形して得たケース本体8と、封口板1と、封口板1とケース本体8との間を絶縁する絶縁ガスケット2とからなる。

【0014】本発明のリチウム二次電池の一実施形態は図1に示すような円筒型リチウム二次電池で、極板群と、電解液と、これらを収容する電池ケースからなる。極板群は、シート状の正極板5と、シート状の負極板6と、正極板5と負極板6間を絶縁するシート状のセパレーター7と、正極リード3と、負極リード9と、上部絶縁板4と、下部絶縁板10とからなる。正極板5はアルミ

ニウム箔の両面に塗着形成したものである。セパレーター7は多孔質ポリプロピレンフィルムであり、これらが重ねられて渦巻き状に巻回されて、円筒型のケース本体8内にきっちりと収容されている。電池は、直径17mm、高さ50mmのサイズのものを作製した。

【0015】このように電池を作製し、その初期放電容量またサイクル特性を確認した。また、電池を作製する前に、電池に用いた正極板の質量を測定し、初期放電容量と比較した。

【0016】上記の電池を本実施例の電池1とした。

【0017】（実施例2）単位界面活性剤量に対する導電剤の表面積の割合R（=S×M1/M2）=1500を保持するように、溶媒中に導電剤と界面活性剤を配合した以外、本発明の実施例1と同様の条件で作製した正極板を本実施例の極板2とし、これを用いた電池を本実施例の電池2とした。

【0018】（実施例3）単位界面活性剤量に対する導電剤の表面積の割合R（=S×M1/M2）=3を保持するように、溶媒中に導電剤と界面活性剤を配合した以外、本発明の実施例1と同様の条件で作製した正極板を本実施例の極板3とし、これを用いた電池を本実施例の電池3とした。

【0019】（比較例1）溶媒としたカルボキシメチルセルロース水溶液に、正極活物質、導電剤、結着剤を添加し、正極用ペーストを作製し、ペーストの集電体への塗布以降の手順、また構成物質それぞれの配合量とも、本発明の実施例1と同様の条件で作製した正極板を比較の極板1とし、これを用いた電池を比較の電池1とした。

【0020】（比較例2）溶媒としたカルボキシメチルセルロース水溶液に、正極活物質、導電剤、結着剤を添加、混練分散した後に、界面活性剤を添加、混練分散して正極用ペーストを作製した後、ペーストの集電体への塗布以降の手順、また構成物質それぞれの配合量とも、本発明の実施例1と同様の条件で作製した正極板を比較の極板2とし、これを用いた電池を比較の電池2とした。

【0021】上記本実施例1、2、3及び比較例1、2で得られた正極板を下記に示すように評価した。正極板1000cm²の表面に存在する凝集塊およびピンホールの数を目視により計数し、表1に示した。

【0022】

【表1】

	凝集塊数	ピンホール数
本実施の極板1	2	0
本実施の極板2	8	1
本実施の極板3	5	2
比較の極板1	53	12
比較の極板2	43	10

【0023】(表1)の結果より、本実施例の極板1では、ABの凝集物、PTFEが纖維化して生じる凝集塊がほとんどなく、これは、界面活性剤が $10 < R < 10000$ の領域では導電剤に対し適量存在し、溶媒中の導電剤の十分な分散が行われたためであると推測される。

【0024】本実施例の極板2では、ABの凝集塊、ピンホールがわずかに観察されたが、これは、 $10000 < R$ の領域では溶媒に添加する界面活性剤量が、添加する導電剤量に対しわざかに不足したため、溶媒中の導電剤の分散が局所的に不均一となつたためであると推測されるが、凝集塊、電極表面欠陥の数を比較例1、2と比較したとき、その数量は少なく、凝集塊、電極表面欠陥の発生抑制の効果はあったと考えられる。

【0025】本実施例の極板3では、余剰の界面活性剤同士が凝集塊となり、ABや結着剤の分散を阻害したり、ABの再凝集を促したため、わずかにABの凝集塊が観察された。しかし、凝集塊、電極表面欠陥の数量を他の実施例、比較例と比較したとき、実施例1での効果には及ばないが、実施例2と同等に凝集塊、電極表面欠陥の発生は少なく、それらの欠陥発生の抑制の効果はあったと考えられる。

【0026】一方、溶媒に界面活性剤を全く添加していない比較の極板1では、ABと溶媒の親和性が小さいために起こるABの分散が不十分な凝集塊、なおかつ添加した結着剤PTFE同士が纖維化を起こした凝集塊が多く生じた。

【0027】比較の極板2では、纖維化したPTFEの凝集塊、さらに纖維化したPTFEにABが閉じこめられた凝集塊が観察され、このため塗工すじやピンホールが多く生じた。これは、界面活性剤を添加する前において、溶媒中に導電剤の分散が不十分であり、またPTFEが纖維化凝集を起こしたため、この纖維化を起こしたPTFEにABが閉じこめられ凝集塊を生じ、後に界面活性剤を適量添加しても、このABとPTFEからなる凝集塊内部のABを再分散化することが不可能であったからと推測される。

【0028】これらの正極板を用いた電池と本発明品のサイクル寿命特性を図2に示す。

【0029】充電は 500mA の定電流で行い、 4.1V になった時点で 4.1V の定電圧充電に切りかえ、合計2時間充電を行った。放電は、 $20^\circ\text{C} 720\text{mA}$ で行い、放電電位が 3.0V になった時点で放電を終了し次の充電を開始した。この図2より本実施例の電池1、2、3は比較例1、2に対して、充放電を繰り返しても容量の劣化が少なく、サイクル特性にすぐれていることがわかった。これは本実施例の電池は正極活物質、導電剤、結着剤それぞれの溶媒中での分散性が向上し、正極合剤の結晶張収縮でも、集電体から合剤がはがれにくく、活物質の集電性が保持され電池特性が改善されたと考えられる。

【0030】また上記に示した実施例、比較例の電池で平均極板質量とサイクル初期放電容量を測定し、下記の計算式より極板質量バラツキとサイクル試験の初期容量のバラツキを計算し、それらの計算結果より得られたバラツキの最大値を表2に示した。初期放電容量はサイクル試験最初での放電容量を用いた。

【0031】バラツキ(%) = |平均値との差| / 平均値 × 100と定義した。

【0032】

【表2】

	極板重量平均値からのバラツキ最大値	初期放電容量平均値からのバラツキ最大値
本実施の極板1	0.10%	0.15%
本実施の極板2	0.15%	0.27%
本実施の極板3	0.13%	0.24%
比較の極板1	0.62%	1.49%
比較の極板2	0.64%	1.54%

【0033】(表2)に示すように、本発明により作製した正極用ペーストは、比較例1、2と比較して安定した質量の均一な塗布を行なうことができ、作製した正極電極質量およびこの電極を用いた電池の初期容量のバラツキは小さくなつた。これは、導電剤、結着剤の凝集塊による塗工すじ、およびピンホールなど電極表面欠陥を

なくすことができ、本発明の正極用ペーストを均一に集電体に塗布できたため、正極極板質量および電池の初期容量バラツキを小さく抑えることができ、効果が現れたと考えられる。

【0034】またこれらの電池を充電状態で $60^\circ\text{C} 20$ 日間保存し、その後常温にて数回充放電を行つた後、7

20mAで放電を行い電圧が3.0Vに達するまでの容量を求め、その保存前の容量に対する割合を表3に示した。

[0035]

【表3】

充電サイクル特性	(保存後の容量／保存前の容量) × 100
本実施の電池1	99
本実施の電池2	97
本実施の電池3	97
比較の電池1	85
比較の電池2	86

【0036】表3に示すとおり高温保存においても本発明品は容量劣化が少なくなることが明らかとなった。

[0037]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を極めて小さく抑えることができる。また、本発明の正規用ペーストは均一に集電体に塗布できるため、電池製造の際、電池の容量バラツキを小さく抑

えることができる。また、高温下に長期放置するような厳しい条件下においても、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる。さらに接着剤の凝集物によるペースト塗布の際の電極表面欠陥をなくし、正極合剤と集電体の密着性を改善できるため、電池組立工程における合剤の落下がなくなり、作業性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いた電池の断面図

【図2】サイクル寿命特性を比較した図

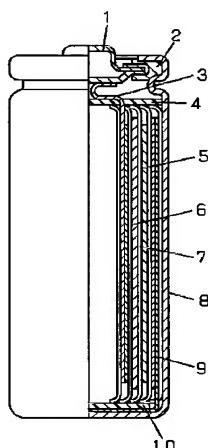
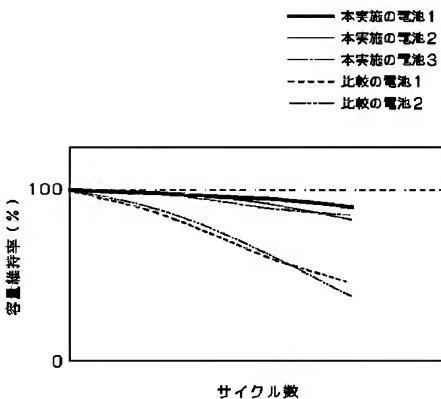
【符号の説明】

- 封口板
 - 絶縁ガスケット
 - 正極リード
 - 上部絶縁板
 - 正極用極板
 - 負極用極板
 - セパレータ
 - ケース本体
 - 負極リード
 - 下部絶縁板

【図1】

- | | | | |
|---|---------|----|--------|
| 1 | 封口板 | 6 | 負極用板 |
| 2 | 絕緣ガスケット | 7 | セバーレータ |
| 3 | 正極リード | 8 | ケース本体 |
| 4 | 上部絶縁板 | 9 | 負極リード |
| 5 | 正極用板 | 10 | 下部絶縁板 |

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 福本 友祐 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内	F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ14 AK02 AL07 AM03 AM05 AM07 CJ28 DJ08 EJ04 EJ12 HJ01 HJ07
(72)発明者 藤原 昌三 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内	5H050 AA07 AA10 AA19 BA17 CA08 DA02 DA10 DA18 EA10 EA23 GA10 GA27 HA01 HA07